

0-775320

На правах рукописи



**Самуилов Александр Яковлевич**

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ИЗОЦИАНАТОВ С ЛИНЕЙНЫМИ АССОЦИАТАМИ  
СПИРТОВ**

**02.00.03 - органическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань — 2009

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука Казанского государственного технологического университета

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Зенитова Любовь Андреевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Чмутова Галина Алексеевна,  
доктор химических наук, профессор  
Верещагина Яна Александровна.

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н.Н.  
Семенова РАН

Защита состоится 27 марта 2009 г. в 12 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.080.07 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015, зал заседаний ученого совета А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Электронный вариант автореферата размещен на сайте Казанского государственного технологического университета <http://www.kstu.ru>

Автореферат разослан «25» апреля 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000506674

Ученый секретарь диссертационного  
Совета, кандидат химических наук, доцент

Захаров В.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Продукты взаимодействия полиолов с ди- и полиизоцианатами – полиуретаны – вошли в быт практически каждого человека. Различные пены на основе полиуретанов – мягкие и жесткие – широко применяются в мебельной, автомобильной, строительной промышленности. Расширяется использование литевых полиуретанов в качестве конструкционных материалов. Полиуретаны находят применение в различных сферах медицины. На основе уретанов получают средства защиты растений. Полиуретаны используют в качестве лакокрасочных покрытий, клеев. Пены на основе полиуретанов применяют для избирательной адсорбции различных веществ из растворов, на их основе изготавливают фильтры и т.д. Мировое производство полиуретанов в настоящее время составляет более 9 млн. тонн в год. Однако, несмотря на такое широкое применение полиуретанов, до настоящего времени механизм взаимодействия спиртов с изоцианатами является дискуссионным. Поэтому работы, направленные на выяснение механизма этих промышленно значимых реакций являются важными и актуальными, поскольку они являются базой для целенаправленного управления этими процессами.

**Цель работы.** Основной целью настоящей работы являлось установление механизма реакций изоцианатов со спиртами. На пути достижения данной цели решались следующие задачи:

- Полное описание геометрических параметров, электронного строения реагентов, предреакционных комплексов, переходных состояний, послереакционных комплексов и продуктов реакций в превращениях изоцианатов со спиртами;
- Полная характеристика термодинамических параметров всех стадий взаимодействия изоцианатов со спиртами;
- Выяснение роли ассоциатов спиртов в их реакциях с изоцианатами;
- Выявление факторов, определяющих реакционную способность изоцианатов в превращениях со спиртами;
- Термодинамическая характеристика основных и сопутствующих реакций во взаимодействиях спиртов с изоцианатами.

**Научная новизна.** Установлено, что взаимодействия спиртов с изоцианатами протекают через синхронные, асимметричные переходные состояния, в котором степень образования новой углерод-кислородной связи превосходит степень образования новой азот-водородной связи. Превращения включают образование пред- и послереакционных комплексов. Показано, что в некаталитических реакциях с изоцианатами ассоциаты спиртов являются существенно более активными, чем их мономерные формы. Выявлено, что присоединение спиртов к азометиновой связи изоцианатов является более предпочтительным, чем присоединение к карбонильной группе как кинетически, так и термодинамически. Обнаружено, что изменение электронного характера заместителей в ароматическом ядре изоцианатов не меняет механизм взаимодействия. Показано, что разрушение азометиновой связи в переходных состояниях в превращениях с ассоциатами спиртов требует меньших энергетических затрат, чем для разрыва карбонильной связи. С позиций орбитальных взаимодействий реакции по азометиновой связи более благоприятны,

чем по карбонильной группе. Впервые охарактеризованы полными термодинамическими параметрами основные и сопутствующие реакции, протекающие при взаимодействии спиртов с изоцианатами.

**Практическая значимость.** В некаталитических реакциях изоцианатов со спиртами возникновение побочных продуктов, связанных с образованием активных интермедиатов, невозможно.

Дан обоснованный принцип термостабилизации полиуретанов соединениями с гидроксильной группой.

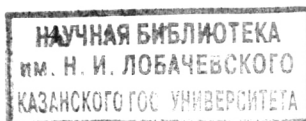
Квантово-химическими методами впервые определены термодинамические параметры реакций с участием алифатических и ароматических изоцианатов (образование уретанов, аллофанатов, биуретов, мочевины, изоциануратов, N-алкоксикарбонилбиуретов), протекающих при получении полиуретанов. Даны термодинамические шкалы устойчивости различных функциональных групп в полиуретанах в зависимости от температуры.

Впервые дана полная термодинамическая характеристика всех стадий процессов образования уретанов с промышленно важными мономерами – 2,4- и 2,6-толуилendiизоцианатами.

**Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Механизм реакций изоцианатов со спиртами.
2. Закономерности изменения термодинамических параметров активации и реакций в превращениях изоцианатов с линейными ассоциатами спиртов.
3. Причина повышенной активности ассоциатов спиртов по сравнению с мономерными формами в их взаимодействиях со спиртами.
4. Причины повышенной активности азометиновой связи изоцианатов в реакциях со спиртами по сравнению с карбонильной связью.
5. Факторы, определяющие реакционную способность арилизоцианатов в реакциях со спиртами.
6. Физический смысл использования расчетных концентраций спиртов в кинетических уравнениях, описывающих скорости реакций изоцианатов со спиртами.
7. Термодинамические шкалы устойчивости уретановых, аллофанатных, биуретовых, мочевиновых, изоциануратных, N-алкоксикарбонилбиуретовых фрагментов в полиуретанах при разных температурах.

**Апробация работы.** Материалы работы докладывались на XV (Москва, 2005), XVI (Суздаль, 2007) Международных конференциях по химической термодинамике; II (2006), III (2007), IV (2008) Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»; XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ - 2007» (Москва, 2007 г.); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.); 11-ой (2005), 12-ой (2008) международных конференциях студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань); ежегодных научных сессиях Казанского государственного технологического университета (Казань, 2004-2008 г.).



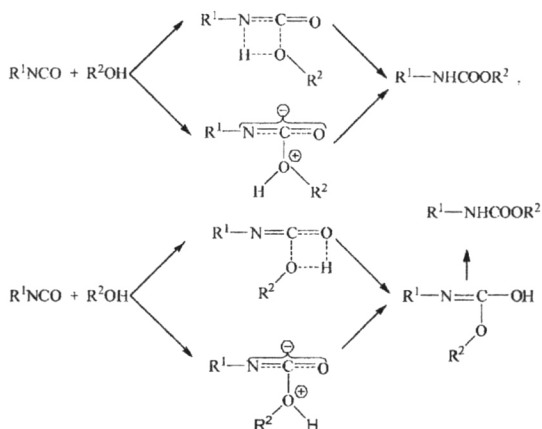


**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей в журналах, определенных ВАК, и 9 тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы из наименований. Общий объем диссертации составляет 157 страниц текста и включает таблиц 35, 32 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Некаталитические реакции изоцианатов со спиртами в настоящее время рассматриваются как с позиций стадийных ионных, так и синхронных механизмов. Обсуждаемые в литературе пути взаимодействия приведены ниже на схеме.



Проведенный анализ имеющихся в литературе кинетических данных по реакциям изоцианатов со спиртами (энтальпии, энтропии, объемы активации, влияние заместителей в реагентах на активность, влияние растворителей на скорости реакций, кинетический изотопный эффект) показал, что на основе этих данных невозможно сделать однозначное заключение о протекании взаимодействий по тому или иному механизму. Ситуация усложняется тем, что в реакциях могут принимать участие ассоциаты спиртов. Поэтому выяснение механизма реакций изоцианатов со спиртами требовало применения дополнительных подходов. Отсюда возникла необходимость их квантово-химического исследования.

## Методы квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты произведены гибридным методом B3LYP/6-311++G(df,p) с использованием пакета прикладных программ Gaussian 03. Предварительная оптимизация геометрии производилась с помощью программы Priroda 6 с использованием базиса L11 (аналог cc-pVDZ).

Определение структур конформеров с минимальной энергией и энергетических барьеров внутреннего вращения проводили, используя

полуэмпирический метод РМ 3. Геометрические характеристики конформеров, полученные в этих вычислениях, были использованы затем в последующих расчетах. Вычисления выполнены на кластере СЦКП КазНЦ РАН.

### Механизм присоединения линейных ассоциатов метанола по $C=N$ -связи фенилизотиоцианата

Принципиально существуют два направления образования уретанов при взаимодействии изотиоцианатов со спиртами. Первый путь связан с присоединением гидроксильной группы спирта по  $C=N$ -связи изотиоцианата. Второй – с атакой  $C=O$ -связи. На первом этапе мы изучили закономерности присоединения линейных ассоциатов метанола (мономера, димера, тримера) по азотиновой связи фенилизотиоцианата.

**Структура линейных ассоциатов метанола.** На рис. 1 приведены шаростержневые модели линейных ассоциатов метанола.

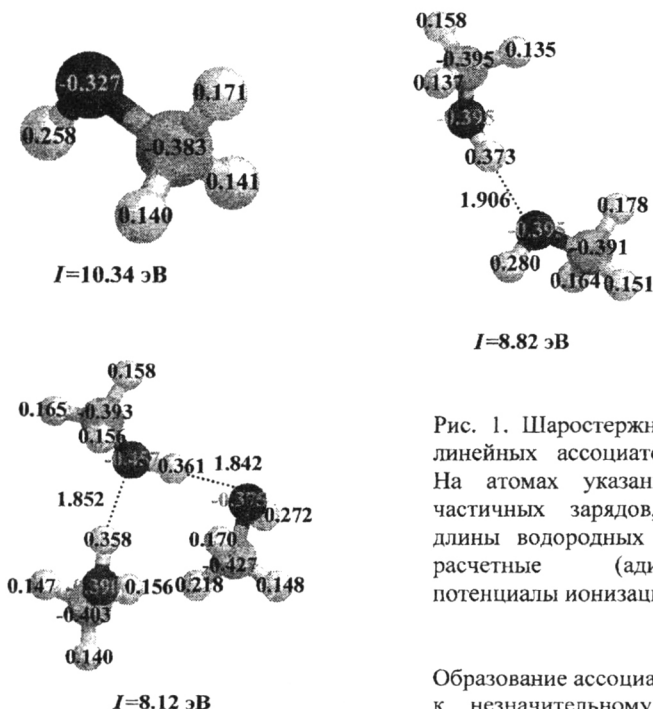


Рис. 1. Шаростержневые модели линейных ассоциатов метанола. На атомах указаны величины частичных зарядов, приведены длины водородных связей в Å, расчетные (адиабатические) потенциалы ионизации ( $I$ ).

Образование ассоциатов приводит к незначительному изменению зарядов на атомах кислорода и водорода гидроксильных групп. С увеличением количества молекул метанола в ассоциатах существенно возрастают их электронодонорные свойства.

**Структура фенилизоцианата.** Устойчивому конформеру фенилизоцианата соответствует плоская структура (рис. 2). Барьер вращения изоцианатной группы равен 3.5 кДж/моль. Величина его дипольного момента равна 2.66 Д.

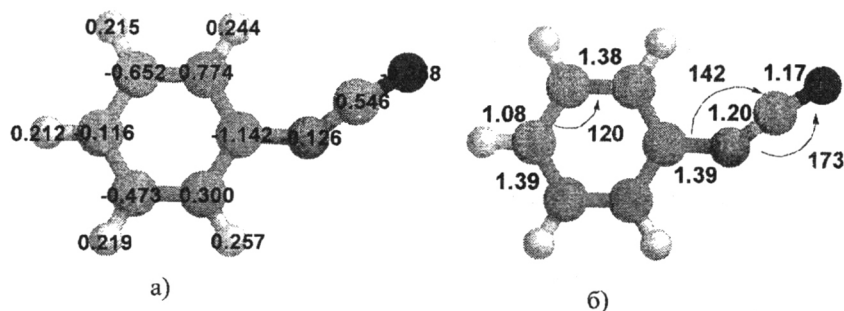
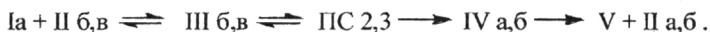


Рис. 2. Шаростержневая модель фенилизоцианата. Показаны (а) величины частичных зарядов на атомах и (б) длины связей в Å и углы в градусах.

**Механизм присоединения линейных ассоциатов метанола по связи C=N фенилизоцианата.** Реакция фенилизоцианата (Ia) с мономером метанола (IIa) протекает через предреакционный комплекс (IIIa), который через переходное состояние (ПС I) превращается в N-фенилметилкарбамат (V):



В реакциях с димером (IIб) и тримером (IIв) метанола предреакционные комплексы (IIIб,в) также образуются, однако в этих случаях из переходных состояний (ПС 2,3) первоначально образуются послереакционные комплексы (IV а,б), которые отщепляя молекулы спирта превращаются в уретан (V):



Комплексы (IIIа-в) и (IV а,б) образованы за счет водородных связей. На рис. 3 представлены шаростержневые модели переходных состояний (ПС 1-3). В таблице 1 приведены термодинамические параметры стадий, через которые протекает обсуждаемое превращение. Реакции, как с мономером метанола, так и с его линейными ассоциатами, протекают через циклические согласованные переходные состояния, в котором разрыв всех старых и образование новых связей происходит одновременно. В таблице 2 приведены величины параметров  $f$ , которые в процентах характеризуют степень разрыва старых связей и образования – новых в переходных состояниях.

Из этих данных следует, что рассматриваемые превращения протекают через поздние переходные состояния. Степень образования новой связи C-O во всех случаях превосходит степень образования новой связи N-H.

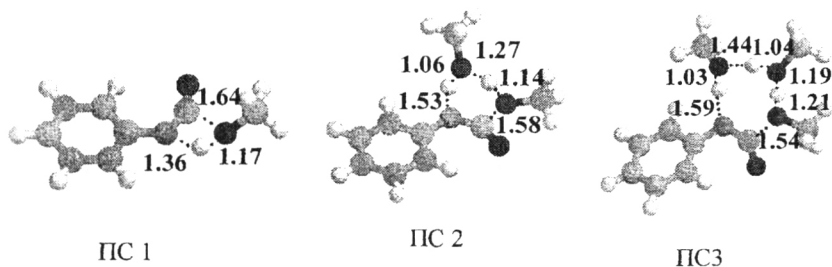


Рис.3. Структуры переходных состояний (ПС 1-3). Цифрами указаны расстояния между атомами в Å.

Таблица 1. Термодинамические параметры стадий, через которые протекает взаимодействие изоцианата (Ia) с линейными ассоциатами метанола (IIa-в) в газовой фазе при 298 К

Реакция	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}$ , Дж/(моль·К)
Ia + IIa → IIIa	26.1	-4.6	-103.1
IIIa → ПС1	153.1	131.7	-71.7
ПС1 → Va	-201.3	-202.1	-2.9
Ia + IIб → IIIб	27.3	-5.3	-109.3
IIIб → ПС2	96.8	58.8	-127.0
ПС2 → IVa	-140.8	-131.1	32.6
IVa → Va + IIa	-17.2	19.7	123.7
Ia + IIв → IIIв	32.4	-7.3	-133.2
IIIв → ПС3	84.6	51.4	-111.2
ПС3 → IVб	-136.4	-126.3	33.9
IVб → Va + IIб	-17.2	33.4	169.6

Таблица 2. Величины параметров  $f$  (%) для переходных состояний (ПС 1-3) в реакциях изоцианата (Ia) с линейными ассоциатами метанола (II a-в)

Переходное состояние	$f_{C=N}$	$f_{C-O}$	$f_{N-H}$
ПС1	62.87	82.60	74.11
ПС2	60.47	85.73	65.75
ПС3	61.67	88.01	63.23

В этом проявляется нуклеофильный характер присоединения спиртов к изоцианатам. С увеличением степени ассоциации спирта растет асимметричность переходных состояний, хотя они продолжают оставаться поздними. В таблице 3 приведены рассчитанные термодинамические параметры активации обсуждаемых реакций.

Таблица 3. Термодинамические параметры активации для реакций изоцианата (Ia) с ассоциатами метанола (IIa-в) в газовой фазе

Ассоциат	$\Delta G^\ddagger_{298}$ , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , кДж/моль
IIa	179.2	127.1	-174.8
IIб	124.1	53.5	-236.3
IIв	117.0	44.1	-244.4

Величины свободной энергетической барьеры на пути реакций в рассматриваемых превращениях уменьшаются с увеличением степени ассоциации спирта. Эта закономерность обусловлена уменьшением энтальпий активации при переходе от мономера к тримеру спирта (изокинетическая температура  $\beta$  равна 1194K,  $R=0.999$ ). Ряд изменения энтальпий активации соответствует ряду возрастания электронодонорных свойств ассоциатов спирта при увеличении в них количества мономерных звеньев.

**Термодинамические параметры реакций линейных ассоциатов метанола с фенилизотиоцианатом в превращениях с участием связи C=N.** Термодинамические параметры превращений фенилизотиоцианата с ассоциатами метанола в газовой фазе (таблица 4), свидетельствуют о том, что все реакции

Таблица 4. Термодинамические параметры реакций изоцианата (Ia) с ассоциатами метанола (IIa-в) и константы равновесия ( $K_p$ ) при различных температурах в газовой фазе

Реакция	$\Delta G^\circ_{T298}$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ_r$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ_r$ , Дж/моль·К	$K_p$	
				298K	423K
Ia+IIa→V	-22.05	-74.95	-177.61	$7.47 \cdot 10^3$	0.94
Ia+IIб→V+IIa	-33.89	-57.75	-80.02	$9.19 \cdot 10^5$	$8.55 \cdot 10^2$
Ia+IIв→V+IIб	-36.66	-48.83	-41.01	$2.75 \cdot 10^6$	$7.52 \cdot 10^3$

протекают экзотермично. С увеличением степени ассоциации спирта тепловые эффекты реакции уменьшаются. В то же время изменения свободных энергий реакций в этом же направлении уменьшаются. Данная закономерность обусловлена возрастанием энтропий превращений с увеличением степени ассоциации спирта. Изменения свободных энергий реакций в изученном ряду контролируются энтропиями реакций ( $\beta = 188K$ ,  $R = 0.998$ ). Реакция с мономером метанола становится существенно обратимой при повышении температуры. Константы равновесия реакций с участием ассоциатов спирта остаются достаточно большими при высоких температурах.

Таким образом, реакции с участием ассоциатов спиртов по сравнению с превращениями с участием мономеров являются более предпочтительными не только с кинетических позиций, но и с термодинамических.

С использованием модели поляризованного континуума РСМ нами проведена оценка влияния растворителя на термодинамические параметры реакций

фенилизоцианата с ассоциатами метанола. При этом определяли полное изменение свободной энергии:

$$\Delta G_{\text{пол}} = \Delta G_{\text{р-р}} - \Delta G_{\text{из}}.$$

$\Delta G_{\text{пол}}$  складывается из изменений свободных энергий реакций в ходе взаимодействия растворенное вещество – растворитель ( $\Delta G_{\text{сольв}}$ ) и внутренних изменений свободных энергий растворенных веществ ( $\Delta G_{\text{внутр}}$ ), происходящее под действием растворителей.  $\Delta G_{\text{сольв}}$  складывается из изменений энергий полярных ( $G_{\text{полярн}}$ ) и неполярных ( $\Delta G_{\text{неполярн}}$ ) взаимодействий.  $\Delta G_{\text{полярн}}$  учитывает различия в диполь-дипольных ( $\Delta G_{\text{дип-дип}}$ ) и диполь-индукционных ( $\Delta G_{\text{дип-инд}}$ ) взаимодействиях.  $\Delta G_{\text{неполярн}}$  складывается из различий в энергиях кавитации ( $\Delta G_{\text{кав}}$ ), дисперсионных взаимодействий между растворенными веществами и растворителем ( $\Delta G_{\text{дисп}}$ ) и репульсивных взаимодействий ( $\Delta G_{\text{репул}}$ ). В таблице 5 приведены полученные результаты.

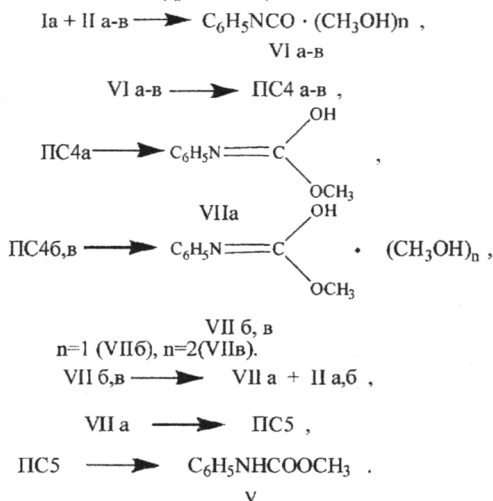
Таблица 5. Изменения свободных энергий реакций и их составляющих (кДж/моль) во взаимодействиях фенилизоцианата (Ia) с ассоциатами метанола (IIa-в) в различных растворителях при 298K

Реакция	$\Delta G_{\text{р-р}}$	$\Delta G_{\text{пол}}$	$\Delta G_{\text{сольв}}$	$\Delta G_{\text{полярн}}$	$\Delta G_{\text{неполярн}}$	$\Delta G_{\text{внутр}}$	$K_{\text{р298}}$
Гептан ( $\epsilon = 1.92$ )							
Ia+IIa→V	-18.8	3.2	-0.4	3.4	-3.8	3.6	$1.97 \cdot 10^3$
Ia+IIб→V+IIa	-36.2	-2.3	-6.7	-1.3	-5.4	4.5	$2.21 \cdot 10^6$
Ia+IIв→V+IIб	-37.0	-0.3	-10.5	-4	-6.5	10.2	$3.06 \cdot 10^6$
Бензол ( $\epsilon = 2.25$ )							
Ia+IIa→V	-18.3	3.76	-2.59	3.98	-6.57	6.35	$1.61 \cdot 10^3$
Ia+IIб→V+IIa	-38.1	-4.16	-9.01	-1.93	-7.08	4.85	$4.77 \cdot 10^6$
Ia+IIв→V+IIб	-36.0	0.62	-13.2	-5.03	-8.17	13.82	$2.04 \cdot 10^6$
Дихлорметан ( $\epsilon = 8.93$ )							
Ia+IIa→V	-15.9	6.15	0.96	6.48	-5.52	5.19	$6.12 \cdot 10^2$
Ia+IIб→V+IIa	-48.9	-15.04	-14.15	-7.83	-6.32	-0.89	$3.73 \cdot 10^8$
Ia+IIв→V+IIб	-40.6	-3.90	-19.42	-12.84	-6.48	15.52	$1.81 \cdot 10^7$
Ацетонитрил ( $\epsilon = 36.64$ )							
Ia+IIa→V	-15.5	6.52	-2.38	6.57	-8.95	8.9	$5.27 \cdot 10^2$
Ia+IIб→V+IIa	-51.6	-17.76	-19.40	-11.47	-7.83	1.64	$1.11 \cdot 10^9$
Ia+IIв→V+IIб	-49.6	-12.98	-24.34	-16.91	-7.53	11.36	$5.03 \cdot 10^8$

Из приведенных данных следует, что термодинамическая предпочтительность реакций фенилизоцианата с ассоциатами спирта по сравнению с превращениями с мономером метанола не зависит от полярности растворителей.

**Механизм присоединения линейных ассоциатов метанола по связи C=O фенилизоцианата.** Присоединение ассоциатов метанола включает в себя также

образование пред- и послереакционных комплексов, а также стадию изомеризации промежуточного азометиненола в уретан (V):



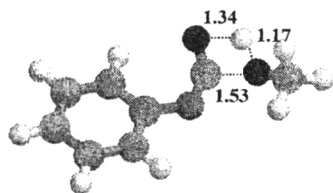
На рис. 4 приведены шаростержневые модели структур переходных состояний (PC 4a-в, PC 5). В таблице 6 приведены термодинамические параметры отдельных стадий рассматриваемых взаимодействий.

Присоединение ассоциатов метанола (II) по карбонильной группе фенилизотиоцианата также протекает через согласованные циклические переходные состояния. С увеличением степени ассоциации спирта энтропии и энтальпии активации понижаются.

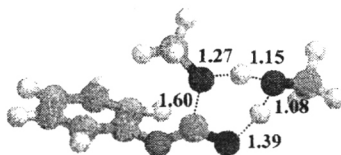
Относительные изменения свободных энергий активации превращений контролируются изменениями в энтальпиях активации ( $\beta = 1234\text{K}$ ,  $R = 0.999$ ). Для реакций фенилизотиоцианата с участием связи  $\text{C}=\text{O}$  характерны значительно большие свободноэнергетические барьеры, чем для превращений с участием связи  $\text{C}=\text{N}$ . В таблице 7 приведены величины параметров  $f$  для переходных состояний рассматриваемых реакций.

Из данных таблицы 7 следует, что присоединения ассоциатов метанола по связи  $\text{C}=\text{O}$  фенилизотиоцианата протекают через поздние асимметричные переходные состояния.

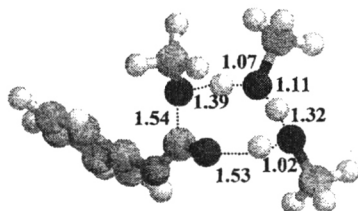
Реакции образования азометиненола (VIIa) характеризуются положительными изменениями свободных энергий Гиббса, что приводит к их обратимости ( $K_p = 10^{-9} \div 10^{-11}$ ). Изомеризация азометиненола (VIIa) в уретан (V) протекает через согласованное переходное состояние (PC5). На пути изомеризации находится значительный свободноэнергетический барьер. Сам процесс сопровождается выигрышем в энергии.



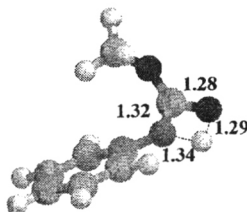
PC4a



PC46



PC4в



PC5

Рис. 4. Шаростержневые модели структур переходных состояний (PC 4a-в, PC 5). Цифрами указаны расстояния между атомами в Å.

Таблица 6. Термодинамические параметры стадий, через которые протекает взаимодействие изоцианата (Ia) с линейными ассоциатами метанола (IIa-в) при присоединении по связи C=O в газовой фазе

Реакция	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
Ia + IIa $\rightarrow$ VIa	22.6	-8.2	-103.6
VIa $\rightarrow$ PC4a	200.3	179.6	-72.2
PC4a $\rightarrow$ VIIa	-163.4	-162.1	0.5
Ia + IIб $\rightarrow$ VIб	20.0	-20.8	-137.0
VIб $\rightarrow$ PC46	152.4	124.5	-93.6
PC46 $\rightarrow$ VIIб	-83.2	-74.0	30.8
VIIб $\rightarrow$ VIIa + IIa	-39.4	-3.0	122.1
Ia + IIв $\rightarrow$ VIв	15.6	-23.0	-130.9
VIв $\rightarrow$ PC4в	144.8	111.3	-112.4
PC4в $\rightarrow$ VIIв	-73.0	-63.3	32.4
VIIв $\rightarrow$ VIIa + IIб	-40.4	10.5	170.7
VIIa $\rightarrow$ PC5	141.1	138.8	-4.0
PC5 $\rightarrow$ V	-225.0	-223.3	5.1



Таблица 7. Величины параметров  $f$  (%) для переходных состояний (ПС 4а-в) в реакциях изоцианата (Ia) с линейными ассоциатами метанола (II а-в)

Переходное состояние	$f(\text{C-O})_{\text{образ.}}$	$f(\text{O-H})_{\text{образ.}}$	$f(\text{C=O})_{\text{разрыв.}}$
ПС4а	87.62	71.92	58.35
ПС4б	84.04	69.48	44.87
ПС4в	87.25	72.58	43.65

**Влияние заместителей в арилизоцианатах на механизм присоединения к ним линейных ассоциатов метанола.** С целью выяснения вопроса о том, не происходит ли изменение механизма взаимодействия изоцианатов со спиртами при изменении электронной природы заместителей в ароматическом ядре фенилизоцианата, мы провели дополнительное исследование превращений *p*-нитро- и *p*-метоксифенилизоцианата с линейными ассоциатами метанола (IIа-в). Оказалось, что со всеми арилизоцианатами взаимодействия протекают через описанные выше стадии. Структуры переходных состояний малочувствительны к изменению природы заместителей в изоцианатах. Независимо от природы заместителя в изоцианате (Ia) свободноэнергетические барьеры на пути взаимодействий уменьшаются при переходе от мономера метанола к его тримеру. Величины реакционных констант  $k$  равны: для реакций с участием мономера метанола – плюс 1.53; для взаимодействий с димером метанола (IIб) – плюс 2.77; для превращений с участием тримера метанола (IIв) – плюс 3.2. В рассматриваемых сериях наблюдается явление аномальной селективности, что свидетельствует о контроле относительной активности в данных сериях эффектами межорбитальных донорно-акцепторных взаимодействий. Между термодинамическими параметрами активации и реакций превращений с участием азометиновой связи изоцианатов и карбонильной группы существуют следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger_{\text{C=O}} &= 48.8 + 0.97 \Delta G^\ddagger_{\text{C=N}} \quad (R = 0.993), & \Delta G^\circ_{\text{r C=O}} &= 84.2 + 1.1 \Delta G^\circ_{\text{r C=N}} \quad (R = 0.980), \\ \Delta H^\ddagger_{\text{C=O}} &= 49.4 + 0.95 \Delta H^\ddagger_{\text{C=N}} \quad (R = 0.996), & \Delta H^\circ_{\text{r C=O}} &= 85.9 + 1.1 \Delta H^\circ_{\text{r C=N}} \quad (R = 0.990), \\ \Delta S^\ddagger_{\text{C=O}} &= -5.6 + 0.97 \Delta S^\ddagger_{\text{C=N}} \quad (R = 0.993), & \Delta S^\circ_{\text{r C=O}} &= 0.4 + \Delta S^\circ_{\text{r C=N}} \quad (R = 0.999). \end{aligned}$$

Из приведенных соотношений следует, что: энтропии активации и реакций изоцианата (I) с ассоциатами метанола при протекании превращений по связям  $\text{C=N}$  и  $\text{C=O}$  практически одинаковы; влияние структурных изменений в реагентах на изменение свободных энергий, энтальпий активации и реакций в обоих направлениях взаимодействий практически одинаково; для всех реакций, протекающих по связи  $\text{C=O}$ , величины свободных энергий активации и реакций повышаются скачком на фиксированную величину по сравнению с превращениями с участием связи  $\text{C=N}$ .

**Факторы, определяющие реакционную способность арилизоцианатов в реакциях с ассоциатами спиртов.** Реакционная способность соединений в химических превращениях определяется совокупностью кулоновских,

межорбитальных донорно-акцепторных и локализационных эффектов. Полученные данные давали возможность провести анализ факторов, определяющих относительную активность арилизоцианатов в реакциях с ассоциатами метанола. В таблице 8 приведены данные по распределению зарядов на реакционных центрах, величинам энергий НСМО арилизоцианатов, энтальпиям их реакций с мономером метанола (IIa).

Таблица 8. Величины зарядов (q) на реакционных центрах в арилизоцианатах  $RC_6H_4NCO$  (в ед. заряда электрона), их энергии НСМО ( $E_{НСМО}$ , эВ) и энтальпии реакций ( $\Delta H^\circ_r$ , кДж/моль) с мономером метанола

R	$q_N$	$q_C$	$q_O$	$E_{НСМО}$	$\Delta H^\circ_r$
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	-0.124	0.584	-0.234	-0.214	-82.80
H	-0.126	0.546	-0.258	-0.195*	-74.95
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	-0.149	0.565	-0.262	-0.177*	-72.62

\*Приведены значения второй свободной МО. НСМО этих соединений полностью локализованы на ароматическом ядре.

Из приведенных данных видно, что большой частичный положительный заряд на атоме углерода изоцианатной группы благоприятствует его атаке нуклеофилом. Однако кулоновские взаимодействия не объясняют ряд активности изоцианатов. Он согласуется с понижением энергий свободных МО и уменьшением прочности разрываемой связи при увеличении электроноакцепторных свойств заместителей в изоцианатах. Явление аномальной селективности указывает на то, что относительная активность арилизоцианатов, в первую очередь, определяется энергиями НСМО.

**Учет концентраций ассоциатов спиртов в кинетических уравнениях, описывающих скорости взаимодействия изоцианатов со спиртами.** Приведенные выше данные указывают на то, что основным путем образования уретанов в реакциях с изоцианатами является их взаимодействие с ассоциатами спиртов. В то же время экспериментально скорости этих реакций описываются при использовании расчетных концентраций спирта, определенных в предположении, что весь спирт находится в виде мономера. Вставал вопрос, что означает включение в кинетические уравнения расчетных концентраций спирта? Если исходить из посылки, что константы равновесия ассоциации на всех ступенях равны друг другу, то можно получить:

$$[D] = K \cdot [M]^2; \quad [T] = K [D] [M] = K^2 [M]^3;$$

$$[ROH]_{\text{расч.}} = [M] + 2 [D] + 3 [T] = [M] + 2K [M]^2 + 3K^2 [M]^3,$$

где M, D, T – мономер, димер, тример спирта, а K – константа равновесия при ассоциации. Приведенные уравнения позволяют рассчитать концентрации мономера, димера, тримера спирта при заданных расчетных концентрациях и заданной константе равновесия образования ассоциатов. На рис. 5 и 6 приведены зависимости изменения концентраций ассоциатов спиртов при разных константах равновесия.

При  $K_p = 10^3$ , подавляющая масса спирта находится в виде тримера. Мономер в системе присутствует лишь в незначительных количествах. Изменения концентраций димера и тримера выражаются линейными зависимостями от расчетных

концентраций спирта. Таким образом, при константе ассоциации, равной  $10^3$ , использование в кинетических уравнениях расчетных концентраций спирта приводит к учету концентраций димеров и тримеров спирта.

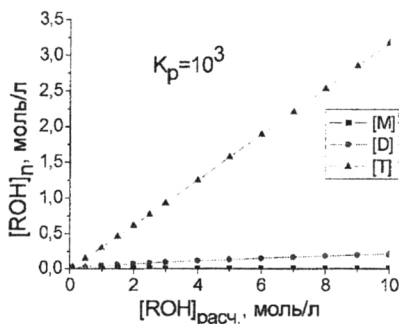


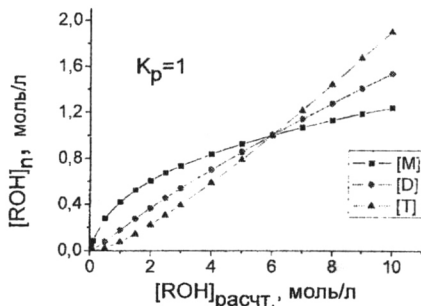
Рис. 6. Зависимость изменения концентраций ассоциатов спиртов, при константе равновесия их образования, равной 1, от расчетных концентраций спирта. Тангенсы углов наклона прямых равны: для Т – плюс 0.187 ( $R=0.994$ ); для D – плюс 0.157 ( $R=0.998$ ).

При константе равновесия образования ассоциатов равной 1, изменения концентрации мономера от расчетной концентрации спирта выражаются нелинейной зависимостью. Изменения же концентраций димера и тримера вновь аппроксимируются прямыми. И в этом случае включение в кинетические уравнения расчетной концентрации спирта является методом учета концентраций ассоциатов. Экспериментальные константы ассоциации спиртов близки к 1. Получаемые из кинетических уравнений, в которых используются расчетные концентрации спирта, экспериментальные константы скорости являются эффективными: они включают в себя константы скорости реакций изоцианатов с димерами и тримерами спиртов, а также тангенсы углов прямых, получаемых из зависимостей: концентрация ассоциата – расчетная концентрация спирта.

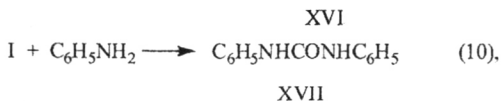
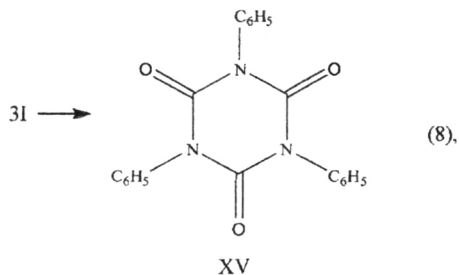
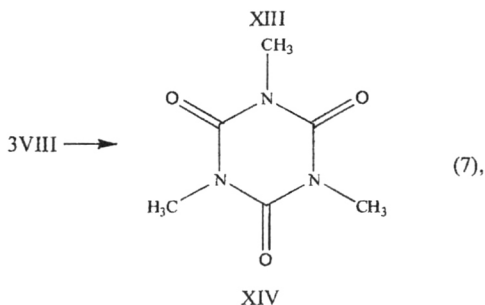
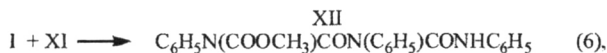
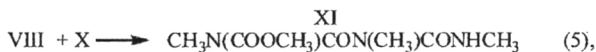
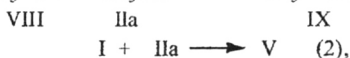
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ ПРОЦЕССОВ

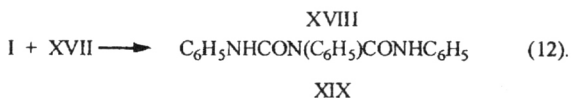
Промышленное производство полиуретанов связано с формированием в их структуре не только уретановых фрагментов, но и ряда других- аллофанатных, мочевиновых, биуретовых, изоциануратных. Знание термодинамических параметров

Рис. 5. Зависимость изменения концентраций ассоциатов спиртов, при константе равновесия их образования, равной  $10^3$ , от расчетных концентраций спирта. Тангенсы углов наклона прямых равны: для Т – плюс 0.318 ( $R=0.999$ ); для D – плюс 0.022 ( $R=0.987$ ); для М – плюс 0.0013 ( $R=0.916$ ).



этих реакций позволяло бы осознано управлять этими процессами. Мы определили термодинамические параметры указанных реакций в превращениях с участием метил- и фенилизоцианата. Эти расчеты проведены гибридным методом функционала плотности PBE1PBE/6-31G(d). Ниже приведены схемы рассматриваемых взаимодействий, а в таблице 9 их термодинамические параметры.





Из приведенных в таблице 9 данных следует, что все реакции с участием метилизоцианата являются термодинамически более предпочтительными по сравнению с превращениями с фенилизотиоанатом.

Таблица 9. Изменения энтальпий ( $\Delta H$ ), энтропий ( $\Delta S$ ), свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ) при 298 К и 423 К в реакциях (1-12) в газовой фазе

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_{423}$ , кДж/моль
1	-132	-188	-76	-52
2	-127	-178	-74	-52
3	-102	-180	-48	-29
4	-69	-188	-13	10
5	-40	-191	18	41
6	-4	-175	48	70
7	-310	-415	-187	-134
8	-198	-401	-78	-28
9	-110	-176	-89	-36
10	-90	-178	-37	-15
11	-118	-202	-58	-32
12	-90	-185	-35	-12

Из приведенных в таблице 9 данных следуют следующие шкалы термодинамической устойчивости различных фрагментов в полиуретанах: для реакций с участием алифатических изоцианатов при 298 К:

изоцианураты > мочевины > уретаны > биуреты > аллофанаты > N-алкоксикарбонилбиуреты;

для реакций с участием алифатических изоцианатов при 423 К:

изоцианураты > уретаны > мочевины > биуреты > аллофанаты > N-алкоксикарбонилбиуреты;

для реакций с участием ароматических изоцианатов при 298 К:

изоцианураты > уретаны > мочевины > биуреты > аллофанаты > N-алкоксикарбонилбиуреты;

для реакций с участием ароматических изоцианатов при 423 К:

уретаны > изоцианураты > мочевины > биуреты > аллофанаты > N-алкоксикарбонилбиуреты.

Низкие значения энтропий реакций, лежащих в основе получения полиуретанов, являются одним из факторов, определяющих их малую термостойкость.

## Выводы

1. Взаимодействие изоцианатов с линейными ассоциатами спиртов и с участием азометиновой связи, и карбонильной группы протекает через циклические согласованные поздние асимметричные переходные состояния. Нуклеофильный характер присоединения спиртов к изоцианатам проявляется в преимущественном образовании в переходных состояниях новой связи  $C-O$  по сравнению с образованием новой связи  $N-H$  (или  $O-H$ ).

2. Реакции изоцианатов с участием линейных ассоциатов спиртов кинетически и термодинамически являются более предпочтительными, чем реакции с мономерной формой спиртов.

3. Повышение степени ассоциации спиртов сопровождается увеличением электронодонорных свойств, поэтому ассоциаты спиртов проявляют повышенную активность в реакциях нуклеофильного присоединения к изоцианатам по сравнению с их мономерными формами.

4. Азометиновая связь изоцианатов в реакциях с ассоциатами спиртов является более реакционноспособной, чем карбонильная группа. Этому явлению способствуют более интенсивные межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия в случае реакций по связи  $C=N$  изоцианатов по сравнению с взаимодействиями с участием группы  $C=O$ . Разрушение азометиновой связи в переходных состояниях требует меньших энергетических затрат, чем разрыв связи  $C=O$ .

5. Учет кулоновских взаимодействий между реакционными центрами в реакциях арилизоцианатов со спиртами не приводят к экспериментально наблюдаемой картине влияния заместителей, и не объясняет хемоселективность превращений. Возрастание активности арилизоцианатов с увеличением электрофильного характера заместителей в них обусловлено возрастанием электроноакцепторных свойств и уменьшением прочностей разрываемых связей в изоцианатах.

6. Расчетные концентрации спиртов (в предположении, что весь спирт находится в виде мономера) и концентрации ассоциатов спирта (димеров, тримеров) меняются линейно друг относительно друга. Этим обусловлена возможность использования расчетных концентраций спирта в кинетических уравнениях, описывающих скорости взаимодействия изоцианатов со спиртами.

7. Определены сравнительные ряды термодинамической стабильности различных фрагментов, содержащихся в полиуретанах (уретановых, аллофанатных, биуретовых, мочевиновых, изоциануратных,  $N$ -алкоксикарбонилбиуретовых), которые образованы за счет взаимодействий с алифатическими и ароматическими изоцианатами.

## Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

### Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Самуилов, А.Я. Термодинамические параметры реакций уретанообразования и сопутствующих им процессов / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова, Я.Д. Самуилов // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 8. – С. 1342-1345.
2. Самуилов, А.Я. Термодинамические параметры реакций ассоциатов метанола с фенилизоцианатом / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.А. Левин, А.И. Курдюков, Я.Д. Самуилов // Журн. физ. химии. 2008. – Т. 82. – № 12. – С. 2224-2229.
3. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение реакций фенилизоцианата с линейными ассоциатами метанола. Присоединение по  $C=N$ -связи / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов // Журн. орг. химии. – 2008. – Т. 44. – № 9. – С. 1332-1338.
4. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение реакций фенилизоцианата с линейными ассоциатами метанола. 2. Присоединение по  $C=O$ -связи / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов // Журн. орг. химии. 2009. – Т. 45. – № 1. – С. 75-80.
5. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое исследование взаимодействия изоцианатов с метиловым спиртом. Случай бимолекулярной реакции / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.А. Левин, А.И. Курдюков, Ф.М. Палютин, Я.Д. Самуилов // Вестник Казан. гос. технол. ун-та. – 2006. – № 2. – С. 171-175.

### Тезисы докладов научных конференций

1. Самуилов, А.Я. Квантово-химический расчет термодинамических параметров реакций термического распада уретанов на основе 2,4-толуиленидиозианата / А.Я. Самуилов, А.И. Курдюков, Л.А. Зенитова, Ф.М. Палютин, Я.Д. Самуилов // XV Международная конференция по химической термодинамике. Тезисы докладов. – Москва. – 2005 г. – С. 96.
2. Samuilov, A. Ya. Quantum-chemical studing of thermodynamical parameters of phenyl isocyanate's reaction with associanes of methanol / A. Ya. Samuilov, L.A. Zenitova, Y.A. Levine, Y.D. Samuilov // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts. – Суздаль. – 2007. – Т.1. – С. 44.
3. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение термодинамики и активационных параметров реакций фенилизоцианата с ассоциатами метанола. / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.А. Левин, Я.Д. Самуилов // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Москва. – 2007г. – Т.1. – С.421.
4. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение влияния заместителей в ароматическом ядре арилизоцианатов на термодинамические характеристики их реакций с ассоциатами метанола. / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.А. Левин, Я.Д. Самуилов // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Москва. – 2007г. – Т.1. – С.422.
5. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое исследование некаталитических реакций изоцианатов со спиртами / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.Д. Самуилов // Тезисы докладов Санкт-Петербургской конференции молодых ученых

- «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2005. – Ч.1. – С.44.
6. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое исследование взаимодействия толуилен- и метандифенилдиизоцианатов с метанолом / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова, Я.Д. Самуилов // Тезисы докладов II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2006. – Ч.3. – С.8.
  7. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение взаимодействия ассоциатов спиртов с арилизоцианатами / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.А. Левин, Я.Д. Самуилов // Тезисы докладов III Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2007. – С.85.
  8. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое исследование побочных процессов образования уретанов. / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова // Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ - 2007». – Москва. – 2007. – С.163.
  9. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение взаимодействия фенилизоцианата с ассоциатами метанола. Сравнение чистого и гибридного DFT методов / А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.Д. Самуилов // Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ - 2008». – Москва. – 2008. – С. 48.

Заказ 45

Тираж 100 экз.

Оффсетная лаборатория Казанского государственного  
технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68